

10/506421  
Rec'd PCT/JP 02 SEP 2004  
PCT/JP 03/01891

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

19.03.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 3月 4日

REC'D 05 JUN 2003

WIPO

PCT

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-057885

[ST.10/C]:

[JP2002-057885]

出 願 人

Applicant(s):

エフアイエス株式会社

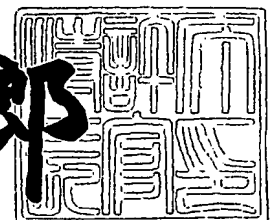
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月13日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3031173

【書類名】 特許願

【整理番号】 140281FS03

【提出日】 平成14年 3月 4日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G01N 30/02

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県伊丹市北園三丁目36番3号  
                        エフアイエス株式会社内

    【氏名】 田中 克之

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県伊丹市北園三丁目36番3号  
                        エフアイエス株式会社内

    【氏名】 杉村 真理子

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県伊丹市北園三丁目36番3号  
                        エフアイエス株式会社内

    【氏名】 柳谷 順子

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県伊丹市北園三丁目36番3号  
                        エフアイエス株式会社内

    【氏名】 寄吉 典子

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県伊丹市北園三丁目36番3号  
                        エフアイエス株式会社内

    【氏名】 翁長 一夫

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県伊丹市北園三丁目36番3号  
                        エフアイエス株式会社内

    【氏名】 香田 弘史

【特許出願人】

【識別番号】 593210961

【氏名又は名称】 エフアイエス株式会社

【代理人】

【識別番号】 100087767

【弁理士】

【氏名又は名称】 西川 恵清

【電話番号】 06-6345-7777

【選任した代理人】

【識別番号】 100085604

【弁理士】

【氏名又は名称】 森 厚夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 053420

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9714204

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ガスクロマトグラフ装置及び呼気成分分析装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ガス成分に応じて流動遅延を生じさせる部材を充填したガス分離カラムと、

空気をキャリアガスとして前記ガス分離カラムの吸気側からガス分離カラム内にガス流路を介して圧送するエアープンプと、

前記エアープンプと前記ガス分離カラムとの間の前記ガス流路に設けられ、該ガス流路内の前記キャリアガス中に検出対象ガス成分を含む被測定ガスを供給するガス供給口と、

前記ガス注入口の上流側に設けられ、前記エアープンプが前記ガス分離カラムへ供給する単位時間当たりのキャリアガス量に比して十分大きな所定量のキャリアガスを保持するバッファタンクと、

前記ガス分離カラムの排気側に設けられ、順次ガス成分を検出する検出手段とを備えていることを特徴とするガスクロマトグラフ装置。

【請求項 2】 ガス成分に応じて流動遅延を生じさせる部材を充填したガス分離カラムと、

非接続時には閉成される接続部を備え、前記ガス分離カラムの吸気側に一端が連結されたガス流路の他端に連結連通させることで、内部に密封したキャリアガスを前記ガス流路側へ供給する容積可変の袋状タンクと、

前記ガス分離カラムの排気側に設けられ、該ガス分離カラムの吸気側に対して排気側を負圧にする吸引用のエアープンプと、

前記ガス分離カラムの吸気側と前記袋状タンクとの間に設けられ、キャリアガス中に検出対象ガス成分を含む被測定ガスを供給するガス供給口と、

前記ガス分離カラムの排気側に設けられ、順次ガス成分を検出する検出手段とを備えていることを特徴とするガスクロマトグラフ装置。

【請求項 3】 前記バッファタンクの吸気側を大気へ開放し、排気側を前記エアープンプの吸気側に連結するとともに、前記エアープンプが前記ガス分離カラム側へ供給する必要キャリアガス流量を超える余剰キャリアガスを前記バッファタ

ンクへ戻すガス流路を前記エアーポンプの排気側と前記バッファタンクとの間に設けていることを特徴とする請求項 1 記載のガスクロマトグラフ装置。

【請求項 4】 ガス吸着物質やガス分解触媒の何れか一方若しくは両方をガス浄化物質として用いているガス浄化装置を前記ガス供給口より上流側のガス流路に設けていることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のガスクロマトグラフ装置。

【請求項 5】 前記ガス供給口の上流近傍のガス流路若しくは前記検出手段の下流近傍のガス流路内に、流量を検出する流量センサを備え、該流量センサの検出出力の変化に基づいて被測定ガスの供給を検出する手段を備えていることを特徴とする請求項 1 乃至 4 の何れか記載のガスクロマトグラフ装置。

【請求項 6】 前記ガス分離カラムに圧送するキャリアガスの流量を、被測定ガスの供給検出後にガス分離効率の向上や分析時間を短縮するように変化させる手段を備えていることを特徴とする請求項 5 記載のガスクロマトグラフ装置。

【請求項 7】 請求項 1 乃至 6 の何れかのガスクロマトグラフ装置を用い、前記被測定ガスが呼気ガスであって、既知の口臭に対応するガス成分のリテンションタイムと前記検出手段の検出出力のピークと、該検出出力のピークに対応する各ガス成分の濃度データとを登録し、この登録データと、前記検出手段の検出出力とを照合して前記口臭に対応するガス成分の定性定量測定を行う手段を備えていることを特徴とする呼気成分分析装置。

【請求項 8】 呼気中の不変成分のリテンションタイムの変動量を基準として、検出対象の前記口臭に対応するガス成分のリテンションタイムの変動量を補正することを特徴とする請求項 7 記載の呼気成分分析装置。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ガスクロマトグラフ装置及びそれを用いた呼気成分分析装置に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

ガスクロマトグラフ装置は、ガス中の成分の定性・定量分析に広く用いられて

おり、これは被測定ガスをキャリアガスと共に、充填材が充填されているガス分離カラム 1 に導入し、被測定ガス中に含まれる成分がガス分離カラム 1 中の充填材との相互作用によるリテンションタイム差により分離され、この分離されたガス中成分をガス分離カラム 1 から導出し、熱伝導度検出器 (T C D) や水素炎イオン化検出器 (F I D) 等の検出器 1 4 にて検出することにより、クロマトグラムが得られるものである。

#### 【 0 0 0 3 】

このとき、ガス分離カラム 1 におけるガス中成分のリテンションタイムは温度に依存するため、ガス分離カラム 1 は恒温槽 3 0 に配置されて一定温度に加熱保持され、これによりガス分離カラム 1 中でのガス中成分のリテンションタイムを一定に保って、正確な測定が行われるようにしている。

#### 【 0 0 0 4 】

図 1 1 はこのような従来のガスクロマトグラフ装置 6 の一例を示すものであり、ガスボンベ 7 からガス流路 8 を介して供給されるキャリアガスが流量切替器 9 にて流量調整された後に、流量センサ 1 0 にて流量を検出し、更に被測定ガスのガス注入口 1 1 から導入される被測定ガスと混合され、ガス分離カラム 1 に導入される。

#### 【 0 0 0 5 】

ガス分離カラム 1 は恒温槽 3 0 内に配設されており、一定温度に加熱保持されている。そしてガス分離カラム 1 から導出されたガスは検出器 1 4 にて検出されて、クロマトグラムが得られる。

#### 【 0 0 0 6 】

前記の恒温槽 3 0 は、ハウジング内にヒータ 3 1 とファン 3 2 とを設け、更にこのハウジングに開口量が調整可能な吸気口 3 3 及び排気口 3 4 とを設けて構成されるものであり、ガス分離カラム 1 を加熱昇温する場合にはヒータ 3 1 に対して通電すると共にファン 3 2 を回転させてヒータ 3 1 により加熱された空気をガス分離カラム 1 に送り、ヒータ 3 1 への通電量や吸気口 3 3 と排気口 3 4 の開口量を調整することにより温度調整を行うものである。またガス分離カラム 1 の冷却時には吸気口 3 3 と排気口 3 4 の開口量を最大にしてファン 3 2 を回転させ、

恒温槽 3 0 内に外気を流通させるものである。

【 0 0 0 7 】

従来のガスクロマトグラフ装置では、ガス分離カラム 1 を一定温度に加熱保持するため前記のような恒温槽 3 0 が設けられており、このような構成の恒温槽 3 0 は小型化が困難であって、装置全体も大型化してしまうものであった。

【 0 0 0 8 】

一方、医療分野における呼気中の成分の分析による疾病の発見や治療効果の確認のために、ガスクロマトグラフ装置の導入が検討されており、このため小型化が可能なガスクロマトグラフ装置が要望されている。

【 0 0 0 9 】

これに対応して本発明者らは、図 1 2 に示すように外面にラバー状のヒータ 2 を密接して配設して構成したガス分離カラム 1 を既に提案している。このガス分離カラム 1 はステンレス、銅等の熱伝導性の高い金属にて形成された外筒 1 a と、この外筒 1 a 内に内挿された、例えばテフロン (R) からなる内筒 1 b の 2 重筒体から形成されており、内筒 1 b 内には固定相となる充填材を充填している。この充填材は検出対象の被測定ガスやキャリアガスの種類に応じた適宜のものが用いられる。ラバー状のヒータ 2 はシリコンラバーシート等の絶縁性ラバーにて抵抗体 3 を絶縁したフレキシブルなヒータであり、抵抗体 3 がガス分離カラム 1 の外周面に一端側から他端側に亘って螺旋状に周回するようにして、ガス分離カラム 1 の外面に密着して配設される。また、このガス分離カラム 1 には熱電対からなる温度センサ 4 が設けられており、この熱電対はポリフッ化エチレン樹脂 (テフロン (R) 等) やガラスウール等の絶縁材にて絶縁被覆された状態でガス分離カラム 1 の外面に配設され、この温度センサ 4 にてガス分離カラム 1 の温度を検知するようにしている。

【 0 0 1 0 】

このガス分離カラム 1 を用いたガスクロマトグラフ装置 6 の例を図 1 3 に示す。この図 1 3 では、ガス分離カラム 1 の近傍に冷却用のファン 1 2 が配設される。

【 0 0 1 1 】

またガスクロマトグラフ装置 6 内にはカラム加熱温度調整盤（図示せず）における設定動作に従って動作する温度制御器 1 3 が設けられており、前記の温度センサ 4 による検知結果は温度制御器 1 3 に入力され、またヒータ 2 における通電量や、冷却用ファン 1 2 の駆動は、温度センサ 4 による検知結果に基づいて温度制御器 1 3 にて制御される。

#### 【 0 0 1 2 】

この図 1 3 に示されるガスクロマトグラフ装置 6 の動作を次に説明する。まず電源を投入して測定動作の開始を設定し、ガスボンベ 7 からガス流路 8 内にキャリアガスを供給すると共にガス供給口（以下ガス注入口と言う） 1 1 から被測定ガスを注入すると、ガス流路 8 に供給されたキャリアガスの流量がニードルバルブのような流量調整器 9 にて調整され、流量計 1 0 による検知によりキャリアガスの流通とその流量が確認された後に、ガス注入口 1 1 から供給された被測定ガスがキャリアガスと混合される。この混合ガスはガス分離カラム 1 に導入されて、ガス分離カラム 1 内部の固定相を通過することにより固定相との相互作用によってガス中成分が分離されて、ガス分離カラム 1 から導出される。次いで、ガス分離カラム 1 から導出されたガス中成分が検出器 1 4 にて検出され、この検出情報が制御部 1 5 に入力されて解析され、クロマトグラムが得られるものであり、またこの検出結果が表示部 1 6 にて表示されるものである。

#### 【 0 0 1 3 】

この測定動作中においては、ガス分離カラム 1 は温度制御器 1 3 による制御により、所定の温度となるようにヒータ 2 への通電がなされて、加熱される。このとき温度制御器 1 3 は温度センサ 4 による検知結果を基にして、ヒータ 2 への通電量を制御し、また必要に応じてファン 1 2 を駆動することにより、ガス分離カラム 1 を所定の温度に加熱保持する。このため、ガス分離カラム 1 におけるガス中成分のリテンションタイムを一定に保って、正確な測定が行われる。

#### 【 0 0 1 4 】

前記のように図 1 3 で示すガスクロマトグラフ装置 6 に用いるガス分離カラム 1 は前記のようなヒータ 2 にて加熱保持されるされるため、従来における恒温槽 3 0 のような大がかりな装置構成が必要とされなくなり、ガス分離カラム 1 を一



定温度に加熱保持するための加熱手段の構成を小型化して、装置全体の小型化が可能となるものである。

#### 【0015】

ところで、前記ガスクロマトグラフ装置6はキャリアガスとしてガスボンベ7から加圧されたキャリアガスをガス分離カラム1へ送り込む構成である。

#### 【0016】

一方高圧ボンベが不要で小型で取り扱い易い装置とするためにキャリアガスとして空気を用いた呼気分析等に用いるガスクロマトグラフ装置6がある。その一例を図14に示す。このガスクロマトグラフ装置6では、流量調整器9の上流側のガス流路8にエアーポンプPを図13で破線で示すようにガス流路8の途中に設けるとともにガス流路8の端部を大気に連通させ、エアーポンプPによって空気を、ガス流路8を介して吸い込んで加圧し、その加圧した空気からなるキャリアガスを流量調整器9を介してガス分離カラム1へ圧送するようになっている。

#### 【0017】

##### 【発明が解決しようとする課題】

前記のようにキャリアガスとして大気 of 空気を用いる場合、吸い込む空気中に雑ガスが短期間に混入した場合、例えばガスセンサからなる検出器14を用いた場合、図15(a)に示すように検出器14の出力のベースライン上に単発的な出力レベルの増加が見られる。また吸い込む空気中に比較的長期に雑ガスが混入している場合には、図15(b)に示すようにベースラインが長期間に亘り上昇してしまう。更に大気(雰囲気)中が常時汚れている場合には、ベースラインの上限変動が図15(c)に示すように常時起きることになる。

#### 【0018】

このような検出器14の検出出力のベースラインの変動は、安定した定性・定量分析が行えないことになり、信頼性が得られないという問題があった。

#### 【0019】

本発明は、前記の問題点に鑑みて為されたもので、その目的とするところは空気をキャリアガスとして用いるガスクロマトグラフ装置において、検出器の検出出力のベースラインを安定化させ、信頼性の高い測定が行えるガスクロマトグラ

フ装置及びそれを用いた呼気成分分析装置を提供することにある。

【 0 0 2 0 】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、請求項 1 の発明では、ガス成分に応じて流動遅延を生じさせる部材を充填したガス分離カラムと、空気をキャリアガスとして前記ガス分離カラムの吸気側からガス分離カラム内にガス流路を介して圧送するエアープンプと、前記エアープンプと前記ガス分離カラムとの間の前記ガス流路に設けられ、該ガス流路内の前記キャリアガス中に検出対象ガス成分を含む被測定ガスを供給するガス供給口と、前記ガス注入口の上流側に設けられ、前記エアープンプが前記ガス分離カラムへ供給する単位時間当たりのキャリアガス量に比して十分大きな所定量のキャリアガスを保持するバッファタンクと、前記ガス分離カラムの排気側に設けられ、順次ガス成分を検出する検出手段とを備えていることを特徴とする。

【 0 0 2 1 】

請求項 2 の発明では、ガス成分に応じて流動遅延を生じさせる部材を充填したガス分離カラムと、非接続時には閉成される接続部を備え、前記ガス分離カラムの吸気側に一端が連結されたガス流路の他端に連結連通させることで、内部に密封したキャリアガスを前記ガス流路側へ供給する容積可変の袋状タンクと、前記ガス分離カラムの排気側に設けられ、該ガス分離カラムの吸気側に対して排気側を負圧にする吸引用のエアープンプと、前記ガス分離カラムの吸気側と前記袋状タンクとの間に設けられ、キャリアガス中に検出対象ガス成分を含む被測定ガスを供給するガス供給口と、前記ガス分離カラムの排気側に設けられ、順次ガス成分を検出する検出手段とを備えていることを特徴とする。

【 0 0 2 2 】

請求項 3 の発明では、請求項 1 の発明において、前記バッファタンクの吸気側を大気へ開放し、排気側を前記エアープンプの吸気側に連結するとともに、前記エアープンプが前記ガス分離カラム側へ供給する必要キャリアガス流量を超える余剰キャリアガスを前記バッファタンクへ戻すガス流路を前記エアープンプの排気側と前記バッファタンクとの間に設けていることを特徴とする。

【0023】

請求項4の発明では、請求項1又は2の発明において、ガス吸着物質やガス分解触媒の何れか一方若しくは両方をガス浄化物質として用いているガス浄化装置を前記ガス供給口より上流側のガス流路に設けていることを特徴とする。

【0024】

請求項5の発明では、請求項1乃至4の発明において、前記ガス供給口の上流近傍のガス流路若しくは前記検出手段の下流近傍のガス流路内に、流量を検出する流量センサを備え、該流量センサの検出出力の変化に基づいて被測定ガスの供給を検出する手段を備えていることを特徴とする。

【0025】

請求項6の発明では、請求項5の発明において、ガス分離カラムに圧送するキャリアガスの流量を、被測定ガスの供給検出後にガス分離効率の向上や分析時間を短縮するように変化させる手段を備えていることを特徴とする。

【0026】

請求項7の発明は、請求項1乃至6の何れかのガスクロマトグラフ装置を用い、前記被測定ガスが呼気ガスであって、既知の口臭に対応するガス成分のリテンションタイムと前記検出手段の検出出力のピークと、該検出出力のピークに対応する各ガス成分の濃度データとを登録し、この登録データと、前記検出手段の検出出力とを照合して前記口臭に対応するガス成分の定性定量測定を行う手段を備えていることを特徴とする。

【0027】

請求項8の発明は、請求項7の発明において、呼気中の不変成分のリテンションタイムの変動量を基準として、検出対象の前記口臭に対応するガス成分のリテンションタイムの変動量を補正することを特徴とする。

【0028】

【発明の実施の形態】

以下本発明を実施形態により説明する。

【0029】

(実施形態1)

図 1 は本実施形態のガスクロマトグラフ装置 6 の流路構成図を示しており、本実施形態では大気に連通した小孔からなる吸気口 2 0 a を開口するとともに、排気口 2 0 b 及び帰還口 2 0 c とを開口したボトル状のバッファタンク 2 0 と、前記排気口 2 0 b にガス流路 2 1 を介して吸気側を接続したエアーポンプ P と、エアーポンプ P によりバッファタンク 2 0 を介して大気より吸気され加圧された空気がキャリアガスとしてガス流路 2 2 を介して圧送されてくるガス分離カラム 1 と、このエアーポンプ P の排気側からガス分離カラム 1 の吸気側までのガス流路 2 2 の間に挿入されたガス浄化装置 2 3 と、ニードルバルブからなる流量調整器 2 4 と、ガス流路 2 2 内の圧力変化を検出するために設けた流量センサ 2 5 と、ガス分離カラム 1 の吸気側に設けられ、被測定ガスをキャリアガス内に注入して供給するガス供給口（以下ガス注入口と言う）2 6 と、エアーポンプ P の排気側からガス浄化装置 2 3 までのガス流路 2 2 の設けられた分岐部 2 7 から流速を制御するスピードコントローラ 2 8 を介してバッファタンク 2 0 の帰還口 2 0 c に連結された帰還用ガス流路 2 9 とで流路を構成し、ガス分離カラム 1 の大気に連通する排気口内に半導体ガスセンサからなる検出器 3 0 を備えている。

## 【 0 0 3 0 】

ここでガス分離カラム 1 に流すキャリアガスは  $10\text{ cc/min}$  程度であるので、本実施形態では、バッファタンク 2 0 として流量に比して十分大きな容量、例えば  $1000\text{ cc}$  程度のタンクを用い、大気から取り入れた空気をバッファタンク 2 0 内の空気で希釈することにより検出器 3 0 の検出出力のベースラインの変動を抑えるようになっている。

## 【 0 0 3 1 】

ガス浄化装置 2 3 は、雰囲気中の高濃度の雑ガスや長期的に亘り存在したり、大気中に含まれる雑ガスがバッファタンク 2 0 で希釈されきれない場合に、これら雑ガスを除去するためのものであって、活性炭、シリカゲルなどのガス吸着物質、酸化触媒などのガス分解触媒の一方或いは両方を用いている。特にガス分解触媒としては白金或いは白金パラジウムのような貴金属触媒を担持した燃焼触媒（ヒータなどで  $150^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$  に加熱する）を用い、ハニカム構造、粒状などその構造は何でも良い。尚ガス吸着物質を単独で用いた場合には、図 1 の位

置に限定されず、バッファタンク 20 とエアープンプ P との間やバッファタンク 20 の上流側に設けても良い。またガス分解触媒（燃焼触媒）を単独或いはガス吸着物質と合わせて用いる場合にはキャリアガスの流量が少ないバッファタンク 20 とエアープンプ P との間の或いはガス注入口 26 の下流が良い。勿論ガス浄化装置 23 を複数箇所に設けても良い。

## 【0032】

一方ガス分離カラム 1 は上述した図 12 に示す構造のものを用いてガスクロマトグラフ装置 6 の小型化を図っている。

## 【0033】

図 2 は本実施形態の回路構成図を示しており、このブロックでは電源部 31 と、カラムヒータ制御部 32 と、演算処理部 33 と、表示部 34 と、流量測定部 35 とからなり、電源部 31 は電源スイッチ SW がオンされると、AC 電源からエアープンプ P の駆動用電源電圧と、各部 33 ～ 35 の動作用電源電圧 +V とを生成する機能を備えている。

## 【0034】

カラムヒータ制御部 32 は、ガス分離カラム 1 の巻装しているヒータ 2 の温度をサーミスタからなる温度センサ 36 の検出温度に基づいて PID 部 32a が位相制御部 32b を通じてヒータ 2 の通電電力を制御し、ガス分離カラム 1 の温度を予め設定した所定温度に保つようになっている。

## 【0035】

演算処理部 33 は、流量センサ 25 の検出出力を流量計測部 35 から取り込み、この検出出力に基づいて流量変化を検出してこの検出によりガス注入口 26 からの被測定ガスの注入タイミングの検出を行う判定処理機能及び流量センサ 25 の検出出力によってガス流路 22 内のキャリアガスの流量を計算する演算機能と、ガスセンサからなる検出器 30 のヒータ 30a の通電を制御して検出器 30 の温度を検出器 30 の感ガス体のヒートクリーニングのための高温期間と感ガス体の検出出力を取り込むための低温期間とを交互に設定する制御機能と、低温期間で取り込んだ検出出力と注入タイミングの検出とに基づいて検出ガス成分の分析及び定量決定を行う分析処理機能と、ガス分離カラム 1 の温度を温度センサ 36

の検出信号より求める機能とを備えるとともに、表示部 34 に表示データ送出する機能を備えている。

#### 【0036】

表示部 34 は液晶表示器とコントローラから構成され、演算処理部 33 からの表示データによって、キャリアガスの流量、分析処理機能によって求められた検出ガス成分の分析結果や定量値、更にガス分離カラム 1 の温度を表示するようになっている。

#### 【0037】

流量センサ 25 は、負特性サーミスタと白金コイルとを備えた風速センサを用いて構成しており、この流量センサ 25 をガス流路 22 内に臨ませて、白金コイルに電圧を印加して加熱し、加熱されているガス流路 22 内の温度を負特性サーミスタで検知するもので、一定量のキャリアガスがガス流路 22 内に流れているときには、負特性サーミスタが検知する温度は一定温度になるが、流量が変化すると、つまり流速が変化すると検知温度が変化し、またその後流量が安定すると流量（流速）に対応した一定温度に保たれるもので、その検知出力は流量計測部 35 で A/D 変換された後、演算処理部 33 に取り込まれ、演算処理部 33 はその検知温度から流量に換算することでキャリアガスの流量を監視するようになっている。

#### 【0038】

而して電源スイッチ SW をオンして、ガスクロマトグラフ装置 6 を動作させると、エアープンプ P によってバッファタンク 20 を介して大気より空気を吸気し、この吸気した空気をキャリアガスとして分岐路 27 を介してガス流路 22 側に流量調整器 24 で調整された流量分を圧送する。

#### 【0039】

そして余剰の空気たるキャリアガスはスピードコントローラ 28 及び帰還用ガス流路 29 を介してバッファタンク 20 に戻される。

#### 【0040】

さてガス流路 22 側に送られるキャリアガスはガス浄化装置 23 を通ることで、バッファタンク 20 で希釈しきれない雑ガス成分が除去され、清浄なキャリア

ガスとして流量調整器 24 を介してガス分離カラム 1 へ送られ、最終的には大気に放出される。

## 【0041】

キャリアガスの流量は上述の流量センサ 25 によって常時検出されており、演算処理部 33 はこの流量センサ 25 の検知出力に基づいて、上述のように流量に換算し、その換算結果を表示部 34 により表示する。

## 【0042】

このようにしてキャリアガスをガス分離カラム 1 内へ送っている状態で、ガス注入口 26 に検出対象ガス成分を含む被測定ガスを注入する打ち込み操作を行うと、被測定ガスがガス流路 22 内に送られることで、瞬間的にガス流路 22 内の流速（流量）が瞬間的に減少することになる。

## 【0043】

この瞬間的な減少によって流量センサ 25 の負特性サーミスタの検知温度が瞬間的に上昇することになる。この瞬間的な検知温度の変化は図 3 に示す流量センサ 25 の検知出力 A のレベルと予め設定している基準レベル L との比較により演算処理部 33 で検知され、この検知されたタイミングで被測定ガスが注入されたと判断し、このタイミングに基づいて検知器 30 で検出されるガス成分のリテンションタイムを計測する。

## 【0044】

つまり従来作業者が被測定ガスの注入のタイミング検出を作業者が手動スイッチの操作で行っていたのを、本実施形態では自動化することで、正確な検出が行えるようになっている。

## 【0045】

ここで本実施形態のガスクロマトグラフ装置 6 を例えば呼気成分分析装置として用いるものとする。この場合呼気ガスたる被測定ガスに含まれる検出対象ガスのガス種（糖尿病、肝臓病、アルコール中毒治療剤の投薬中等人それぞれに応じて  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{CH}_3\text{SH}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ ）は決まっているので、予め検出対象ガスに対する検出器 30 の検出出力の変化値と、ガス濃度換算とを示す検量線データ（図 4 参照）及び、検出器 30 の検出信号波形のピーク時の検出信号を「1」とし

たときのピーク形状データたる規格化曲線データ（図 5 参照）とを演算処理部 33 のメモリ 33 a に登録しておく。

【0046】

尚図 4 では横軸にガス濃度（ppb）、縦軸を検出器 30 の出力変化（mV）としたとき、 $Y = aX^b$  で表される。また図 4 中、直線 I は  $H_2S$ 、直線 II は  $CH_3SH$ 、直線 III は  $(CH_3)_2S$  を示す。

【0047】

また図 5 のピーク曲線（i）は人であれば誰でも呼気中に含む  $CO_2$  や  $O_2$  のような不変成分（呼気のバックグラウンドとなる成分）、ピーク曲線（ii）は  $H_2S$ 、ピーク曲線（iii）は  $CH_3SH$ 、ピーク曲線（iv）は  $(CH_3)_2S$  に対応し、夫々のピークになる時間がリテンションタイムとなる。

【0048】

従って、演算処理部 33 は、ガス分離カラム 1 から出てくるガスを検出する検出器 30 の検出出力から、前記ガス注入タイミングからそのピークの発生タイミングまでの時間を測定することで当該検出ガス成分のリテンションタイムを計測するとともに、そのリテンションタイムと検出されたピークの波形形状をメモリ 33 a に登録してあるデータと照合して検出ガス成分を判定し、またそのときの検出出力のピーク値から検出ガス成分の濃度（定量値）を判定し、その決定結果を表示部 34 で表示するのである。

【0049】

図 6 は本実施形態のガスクロマトグラフ装置 6 を用いた前記呼気ガス内の口臭に対応するガス成分のガスクロマトグラフの一例を示しており、図 6 中①は測定データ、②は呼気のバックグラウンドとなる分離曲線、③は  $H_2S$  の分離曲線、④は  $CH_3SH$  の分離曲線であり、当該測定データ中には  $(CH_3)_2S$  は存在しない。そして図 7 はその測定結果を示す表示部 34 での表示例であり、この場合ガス種と、検出器 30 の検出出力の変化（mV）と、ガス濃度を夫々表示している。

【0050】

尚ガス濃度換算は検出出力のピーク高さによらず、ピーク波形の面積から濃度



を算出するようにしても良い。

【0051】

ところでキャリアガスの流量が何らかの原因で変化した場合、リテンションタイムが変動し、分析処理などが不確かとなる。

【0052】

そこで検出器30の検出出力のピークが最初に発現するガス成分が、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{O}_2$ 等の誰でも呼気中に含む不変成分であることに着目し、このガス成分のリテンションタイムを基準として、その後に発現する検出出力のピークに対応するリテンションタイムが前記基準とどれだけずれているかを演算処理部33で計算し、その計算結果に基づいて上述の $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{CH}_3\text{SH}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ のリテンションタイムを補正することで、キャリアガスの流量変動による影響を除去するようにしても良い。

【0053】

(実施形態2)

前記実施形態1ではエアープンプPの上流側にバッファタンク20を設け、余剰空気をバッファタンク20に帰す構成であったが、本実施形態は図8に示すようにバッファタンク20を流量調整器24とガス注入口26との間のガス流路22内に挿入し、エアープンプPは吸気側から直接空気を吸い込み、吸い込んだ空気を流量調整器24で流量を調整した後キャリアガスとしてバッファタンク20を介してガス分離カラム1へ送り込むようにしたものである。尚エアープンプPの吸気能力が大きい場合には余剰空気を大気へ排出するようにする。またバッファタンク20をエアープンプPの上流側に設けても勿論良い。

【0054】

その他の構成は実施形態1に準ずるものであるので、図示及び説明を省略する。

【0055】

(実施形態3)

ところで、上述のリテンションタイムはキャリアガス流量に依存するので、当然キャリアガスの流量が多いほど早くなり、またガス成分によってはガス分離カ

ラム1から出てくる時間が大変遅いものがある。このような場合時間がかかると共に検出出力のピークがブロードになって濃度換算が不正確になる。

## 【0056】

そこで本実施形態ではリテンションタイムの遅いガス種の検出時間を早く、また検出出力のピークを鋭くするために、前記のガス注入検出時から所定のパターンでキャリアガスの流量を増加させる制御を行うようにしたものである。

## 【0057】

図9は本実施形態における流路構成図であり、流量を調整する流量調整器24aと電磁弁37aとを挿入した流路22aと、流量を調整する流量調整器24bと電磁弁37bとを挿入した流路22bとを並行させるようにガス流路22内に設け、一方の流路22aを被測定ガス注入前の所定のキャリアガス流量を流す流路として用い、他方の流路22bを被測定ガス注入後のキャリアガス増加用の流路として用いるようにしている。そして予め夫々の流量調整器24a, 24bを所定の流量となるように調整し、演算処理部33は通常時には電磁弁37aを開成、電磁弁37bを閉成制御し、被測定ガス注入検出時にはメモリ33aに予め登録している流量変化パターンに沿って電磁弁37aを閉成するとともに電磁弁37bを開成させてキャリアガスの流量を制御するようになっている。

## 【0058】

尚流路22a、22bをバッファタンク20とエアープンプPとの間のガス流路21に挿入しても良い。

## 【0059】

またエアープンプPの印加電圧を制御して大気からの空気吸気量を増加させるとともに、流量調整器24を電氣的に制御できるニードルバルブに置き換え、この流量調整器24の流量調整量を切り替えるようにしても良い。この場合エアープンプPの印加電圧をインバータ装置などによって徐々に上げるようにすれば、キャリアガスの流量を徐々に上昇させることもできる。

## 【0060】

尚本実施形態の構成は、前記実施形態1或いは2に準ずるものであるもので、その他の構成の図示及び説明を省略する。

## 【 0 0 6 1 】

## (実施形態 4)

前記各実施形態 1 乃至 3 はバッファタンク 2 0 を用いることを前提とするが、図 1 0 に示すようにゴム引きの袋等の容量可変の袋状のタンク 4 0 に予め清浄なキャリアガス用空気を封入しておき、ガスクロマトグラフ装置 6 を使用するに当たり、袋状タンク 4 0 の排気口に設けた接続部 4 0 a をガス流路 2 2 の一端に設けた被接続部に接続することで袋状タンク 4 0 内とガス流路 2 2 側とを連通させ、この袋状タンク 4 0 内の空気をガス分離カラム 1 の排気側に設けた吸引用のエアポンプ P でガス分離カラム 1 内に被測定ガスとともに吸引するようにした点に本実施形態は特徴があり、例えば被測定ガスが雰囲気空気であるような分析装置を構成する。

## 【 0 0 6 2 】

ここでガス供給口（以下ガス吸引口と言う）2 6' は電磁弁 3 8 を介してガス流路 2 2 に連通するように設けられており、大気中の含有ガスの成分を検出する場合にはガス吸引口 2 6' は雰囲気に開口しており、電磁弁 3 8 を手動スイッチ等の投入で開くことで負圧となっているガス流路 2 2 内に被測定ガスたる雰囲気空気が吸引され、キャリアガスとともにガス分離カラム 1 内へ供給される。

## 【 0 0 6 3 】

一方袋状タンク 4 0 の接続部 4 0 a はガス流路 2 2 に接続しない状態では排気口が閉成されて内部の空気が外に漏れず、接続されたときに上記のように連通する開閉弁構造を備えており、ガスクロマトグラフ装置 6 を使用しない状態ではタンク 4 0 は取り外しておくようになっている。

## 【 0 0 6 4 】

尚前記構成以外は実施形態 1 乃至 4 の構成を用いれば良いので、ここでは図示及び説明を省略する。

## 【 0 0 6 5 】

また本実施形態のガスクロマトグラフ装置 6 は大気の含有ガスの検出に用いるものであるが、呼気成分分析装置として用いる場合には、被測定ガス（呼気）袋などにいれてガス吸引口 2 6' に連通連結させておけば良い。

## 【 0 0 6 6 】

尚上述した各実施形態のガスクロマトグラフ装置 6 は、呼気成分分析装置或いは雰囲気空気以外にもガス成分が予め判るような被測定ガスを対象とする成分分析装置にも利用することができるのは勿論で、前記用途に限定されるものではない。

## 【 0 0 6 7 】

## 【発明の効果】

請求項 1 の発明は、ガス成分に応じて流動遅延を生じさせる部材を充填したガス分離カラムと、空気をキャリアガスとして前記ガス分離カラムの吸気側からガス分離カラム内にガス流路を介して圧送するエアーポンプと、前記エアーポンプと前記ガス分離カラムとの間の前記ガス流路に設けられ、該ガス流路内の前記キャリアガス中に検出対象ガス成分を含む被測定ガスを供給するガス供給口と、前記ガス注入口の上流側に設けられ、前記エアーポンプが前記ガス分離カラムへ供給する単位時間当たりのキャリアガス量に比して十分大きな所定量のキャリアガスを保持するバッファタンクと、前記ガス分離カラムの排気側に設けられ、順次ガス成分を検出する検出手段とを備えているので、エアーポンプで吸気する空気からなるキャリアガス中に雑ガス成分が含まれていてもバッファタンクによって雑ガス成分を希釈してガス分離カラムへ送ることができ、そのため雑ガスによって起きる検出手段の検出出力のベースラインの変動を抑制することができ、ベースラインの変動による成分分析への影響を少なくして信頼性の高い測定が行えるガスクロマトグラフ装置を提供できる。

## 【 0 0 6 8 】

請求項 2 の発明は、ガス成分に応じて流動遅延を生じさせる部材を充填したガス分離カラムと、非接続時には閉成される接続部を備え、前記ガス分離カラムの吸気側に一端が連結されたガス流路の他端に連結連通させることで、内部に密封したキャリアガスを前記ガス流路側へ供給する容積可変の袋状タンクと、前記ガス分離カラムの排気側に設けられ、該ガス分離カラムの吸気側に対して排気側を負圧にする吸引用のエアーポンプと、前記ガス分離カラムの吸気側と前記袋状タンクとの間に設けられ、キャリアガス中に検出対象ガス成分を含む被測定ガスを

供給するガス供給口と、前記ガス分離カラムの排気側に設けられ、順次ガス成分を検出する検出手段とを備えているので、キャリアガスとして清浄な空気のみをガス分離カラムへ送ることができ、そのため雑ガスの影響を受けて起きる検出手段の検出出力のベースラインの変動を無くすことができ、その結果ベースラインの変動による成分分析への影響が無くなり、信頼性の高い測定が行えるガスクロマトグラフ装置を提供できる。

## 【 0 0 6 9 】

請求項 3 の発明は、請求項 1 の発明において、前記バッファタンクの吸気側を大気に開放し、排気側を前記エアーポンプの吸気側に連結するとともに、前記エアーポンプが前記ガス分離カラム側へ供給する必要キャリアガス流量を超える余剰キャリアガスを前記バッファタンクへ戻すガス流路を前記エアーポンプの排気側と前記バッファタンクとの間に設けているので、ガス分離カラムへ送り込むキャリアガスの流量に比して大きな吸気量を持つ汎用の安価なエアーポンプを利用することが可能となる。

## 【 0 0 7 0 】

請求項 4 の発明は、請求項 1 又は 2 の発明において、ガス吸着物質やガス分解触媒の何れか一方若しくは両方をガス浄化物質として用いているガス浄化装置を前記ガス供給口より上流側のガス流路に設けているので、雰囲気中に高濃度の雑ガスが含まれる場合や、長期的に雑ガスが雰囲気中に存在し、バッファタンクでも希釈しきれない場合にあっては、キャリアガスに残留している雑ガスを確実に除去することができ、その結果これら雑ガスによってベースラインが変動するのを防止できる。

## 【 0 0 7 1 】

請求項 5 の発明は、請求項 1 乃至 4 の発明において、前記ガス供給口の上流近傍のガス流路若しくは前記検出手段の下流近傍のガス流路内に、流量を検出する流量センサを備え、該流量センサの検出出力の変化に基づいて被測定ガスの供給を検出する手段を備えているので、リテンションタイムを決める基準となるガス注入のタイミングの検出を自動的に行え、その結果被測定ガスのガス成分のリテンションタイムを確実に決定でき、その結果ガス成分の分析を信頼性の高いもの

とすることができる。

【 0 0 7 2 】

請求項 6 の発明は、請求項 5 の発明において、ガス分離カラムに圧送するキャリアガスの流量を、被測定ガスの供給検出後にガス分離効率の向上や分析時間を短縮するように変化させる手段を備えているので、リテンションタイムが遅いガス成分であっても、検出時間を早くして検出出力のピークを鋭いものとし、濃度換算を正確にすることができる。

【 0 0 7 3 】

請求項 7 の発明は、請求項 1 乃至 6 の何れかのガスクロマトグラフ装置を用い、前記被測定ガスが呼気ガスであって、既知の口臭に対応するガス成分のリテンションタイムと前記検出手段の検出出力のピークと、該検出出力のピークに対応する各ガス成分の濃度データとを登録し、この登録データと、前記検出手段の検出出力とを照合して前記口臭に対応するガス成分の定性定量測定を行う手段を備えているので、上記請求項 1 乃至 6 の効果を奏するガスクロマトグラフ装置によって、呼気のガス成分の分析を行うことができる呼気成分分析装置を提供できる。

【 0 0 7 4 】

請求項 8 の発明は、請求項 7 の発明において、呼気中の不変成分のリテンションタイムの変動量を基準として、検出対象の前記口臭に対応するガス成分のリテンションタイムの変動量を補正するので、キャリアガスの流量変動があっても、呼気中のガス成分のリテンションタイムを補正することができ、その結果これら呼気中のガス成分の分析が行える。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の実施形態 1 の流路構成図である。

【図 2】

同上の回路構成図である。

【図 3】

同上の被測定ガス注入検出の説明図である。

【図 4】

同上に用いる検量線の説明図である。

【図 5】

同上に用いる規格化曲線の説明図である。

【図 6】

同上を用いた呼気成分分析装置における測定例のクロマトグラフである。

【図 7】

同上の測定例の測定結果の表示例図である。

【図 8】

本発明の実施形態 2 の流路構成図である。

【図 9】

本発明の実施形態 3 の流路構成図である。

【図 1 0】

本発明の実施形態 4 の流路構成図である。

【図 1 1】

従来例のガスクロマトグラフ装置の構成図である。

【図 1 2】

ガス分離カラムの一例の斜視図である。

【図 1 3】

図 1 2 のガス分離カラムを用いた別の従来例のガスクロマトグラフ装置の構成図である。

【図 1 4】

図 1 2 のガス分離カラムを用いた他の従来例のガスクロマトグラフ装置の構成図である。

【図 1 5】

同上の課題の説明図である。

【符号の説明】

P エアーポンプ

1 ガス分離カラム

2 0 バッファタンク

- 2 1、2 2 ガス流路
- 2 3 ガス浄化装置
- 2 4 流路調整器
- 2 5 流量センサ
- 2 6 ガス注入口
- 2 7 分岐路
- 2 8 スピードコントローラ
- 2 9 帰還用ガス流路
- 3 0 検知器

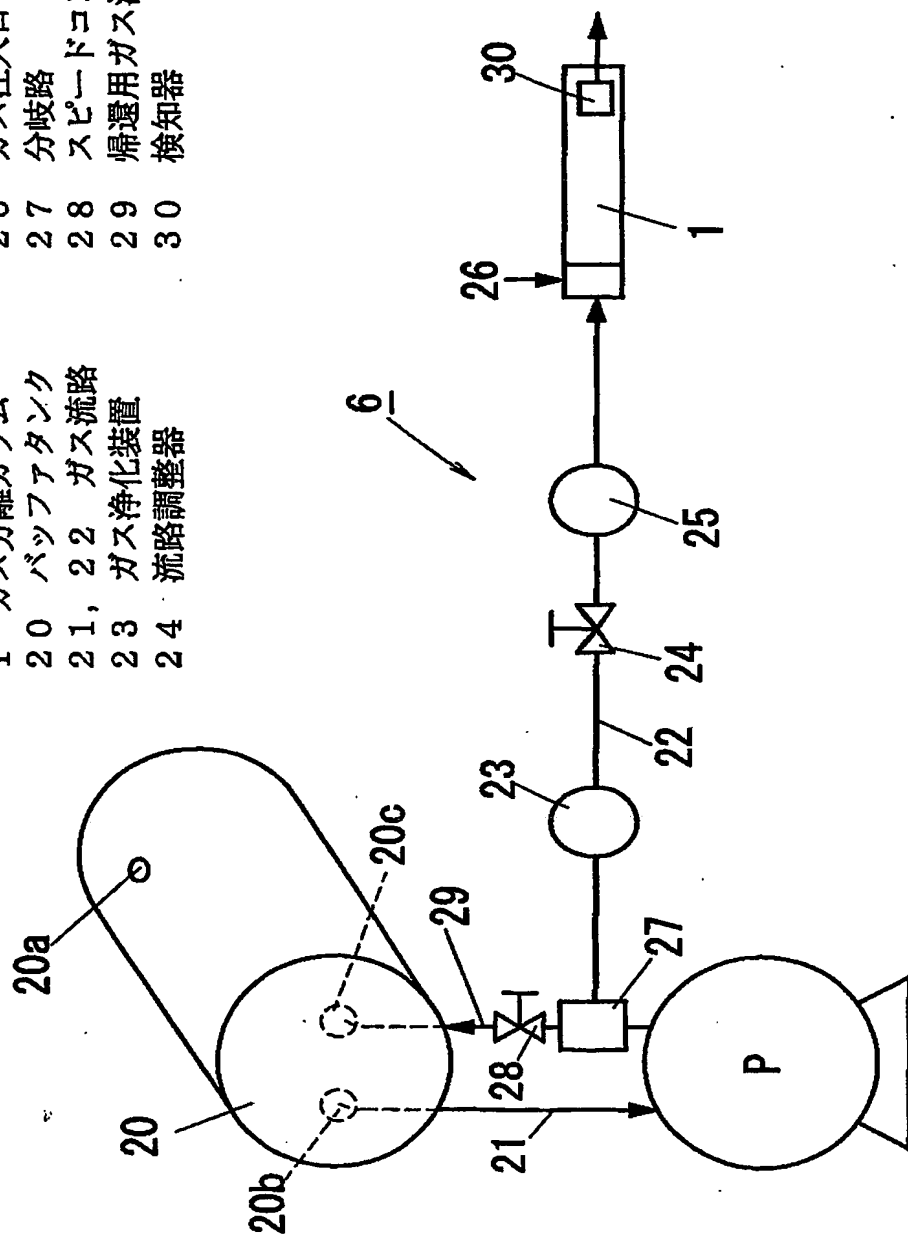


【書類名】

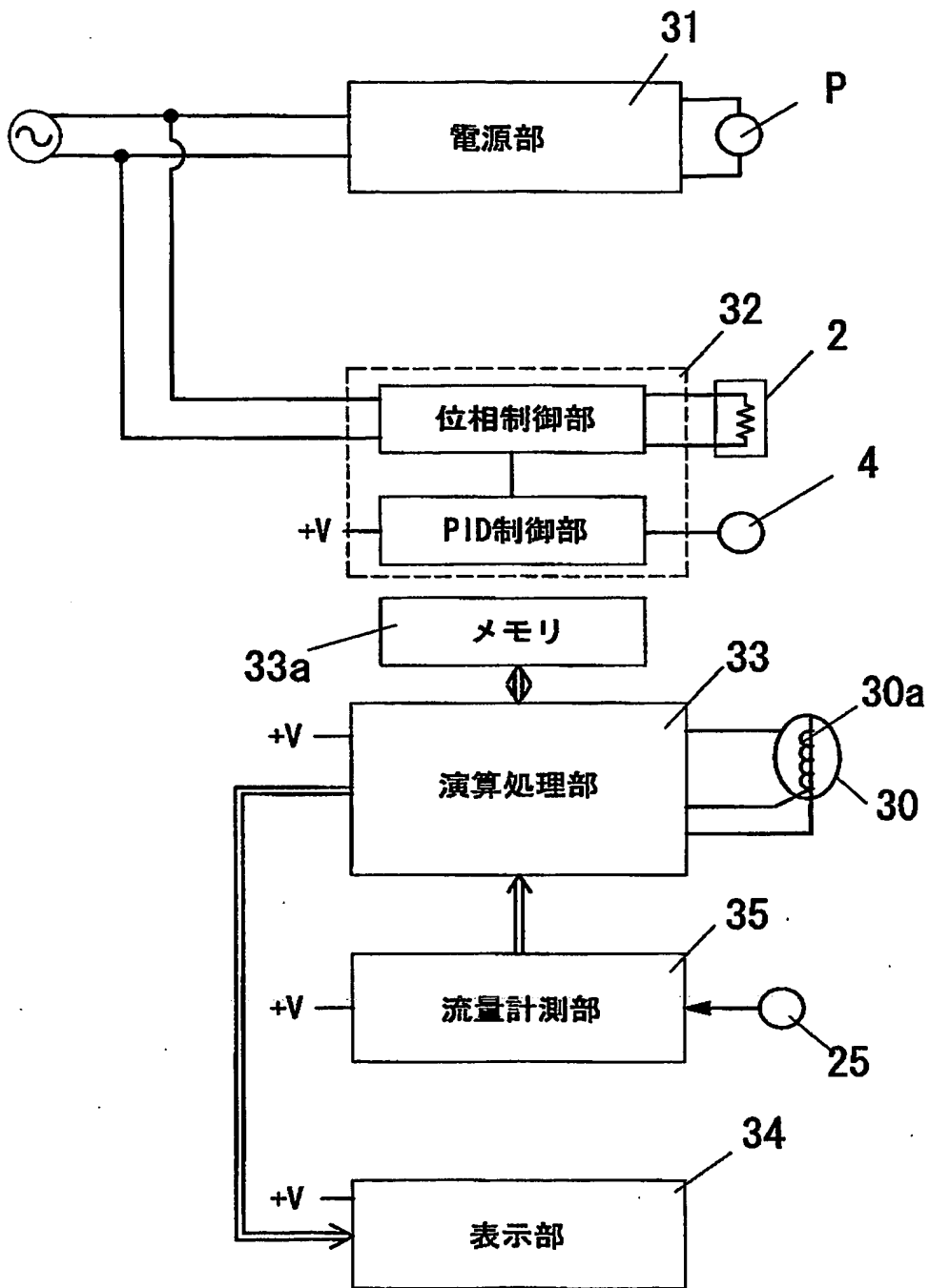
図面

【図 1】

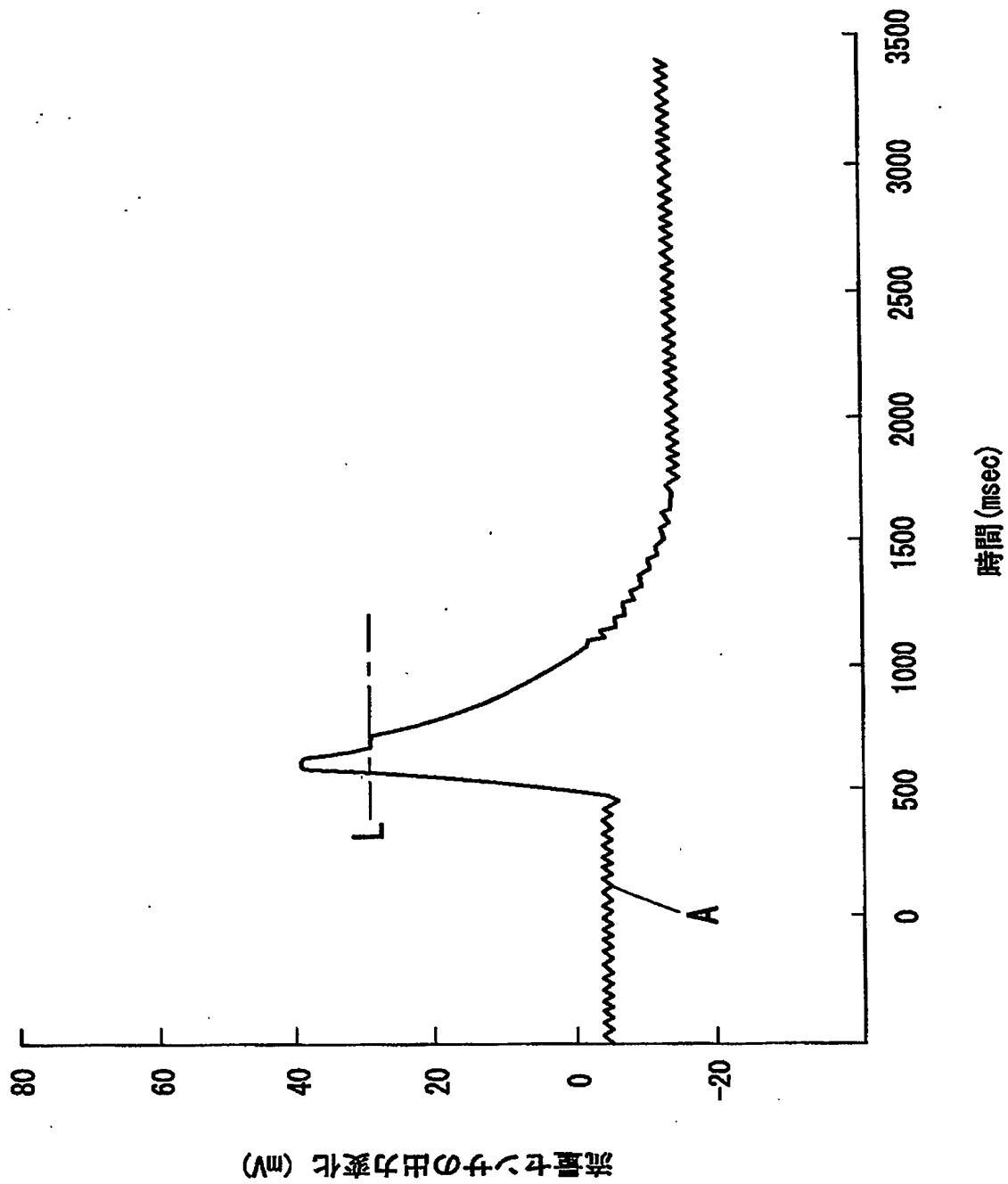
- |        |         |    |            |
|--------|---------|----|------------|
| P      | エアポンプ   | 25 | 流量センサ      |
| 1      | ガス分離カラム | 26 | ガス注入口      |
| 20     | バツファタンク | 27 | 分岐路        |
| 21, 22 | ガス管路    | 28 | スピードコントローラ |
| 23     | ガス浄化装置  | 29 | 帰還用ガス管路    |
| 24     | 管路調整器   | 30 | 検知器        |



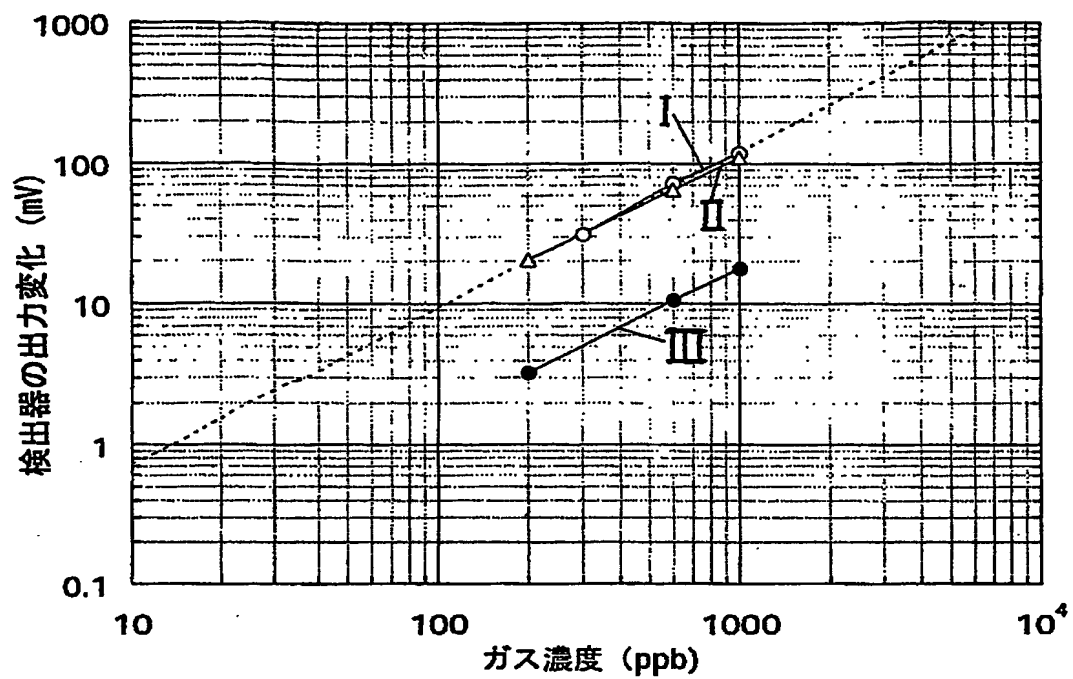
【図2】



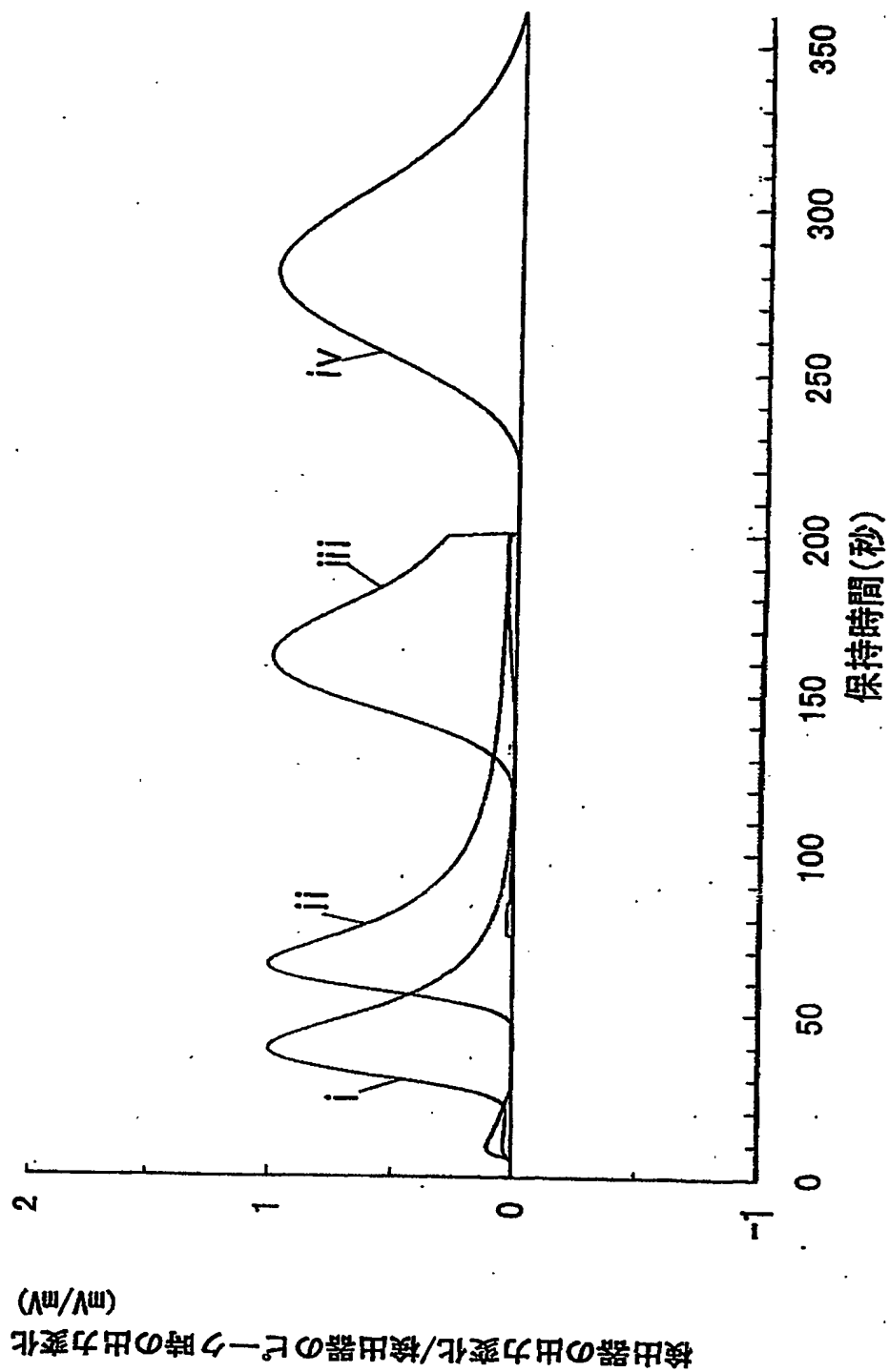
【図3】



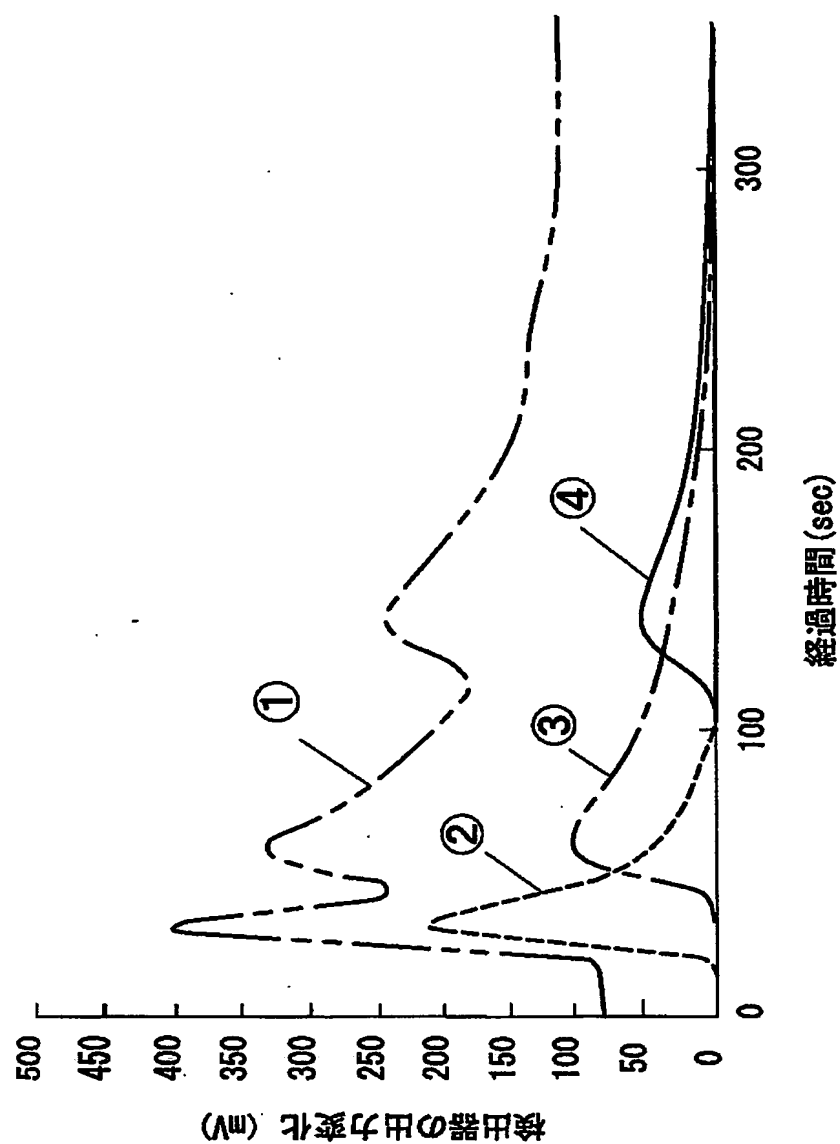
【図4】



【図 5】



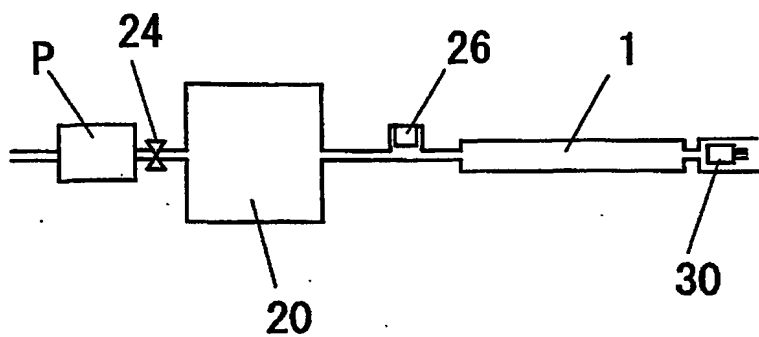
【図6】



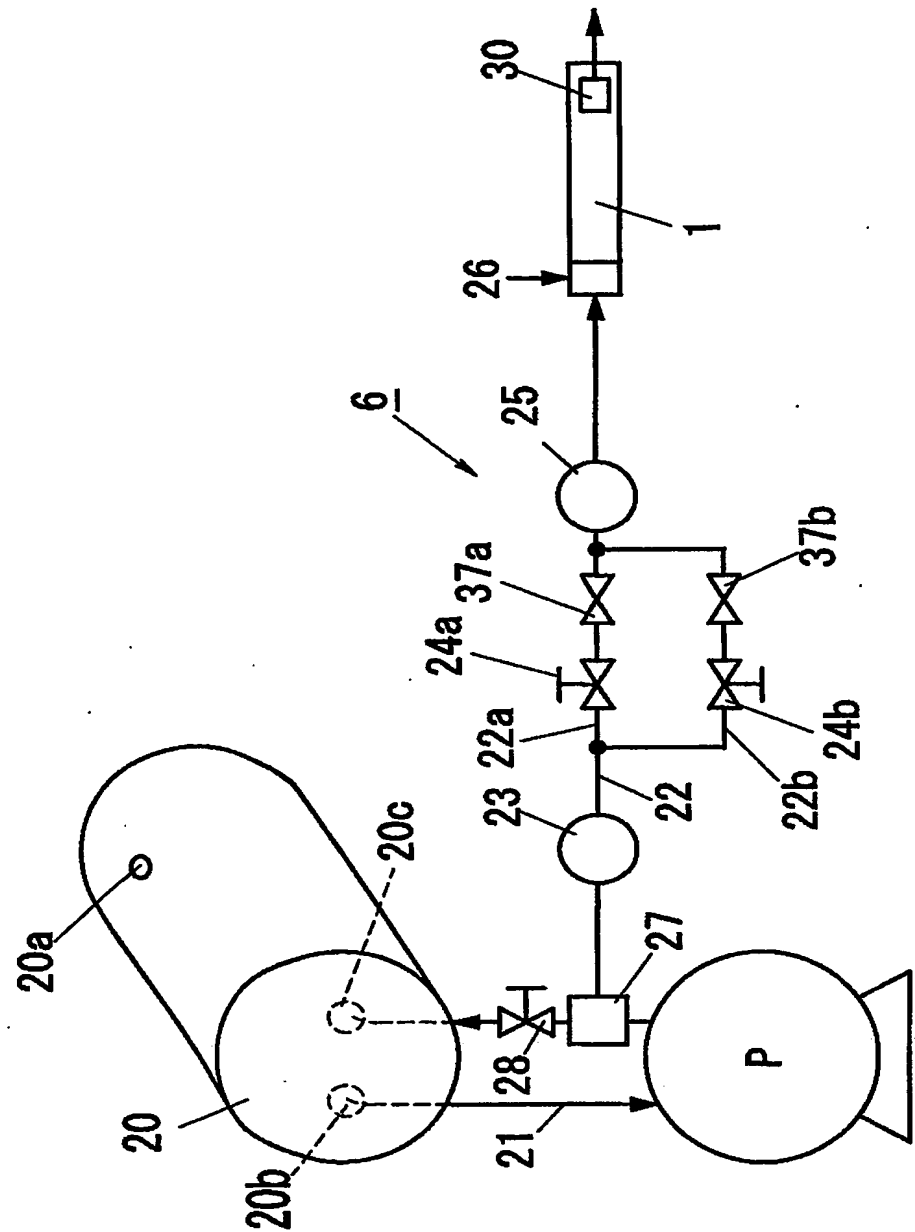
【図7】

ガス種	検出器の出力変化 (mV)	口臭成分ガス濃度	
		ppb表示	ng/l表示
H <sub>2</sub> S	101	884 ppb	1345 ng/l
CH <sub>3</sub> SH	42.5	381 ppb	818 ng/l
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S	nd	nd ppb	nd ng/l

【図 8】

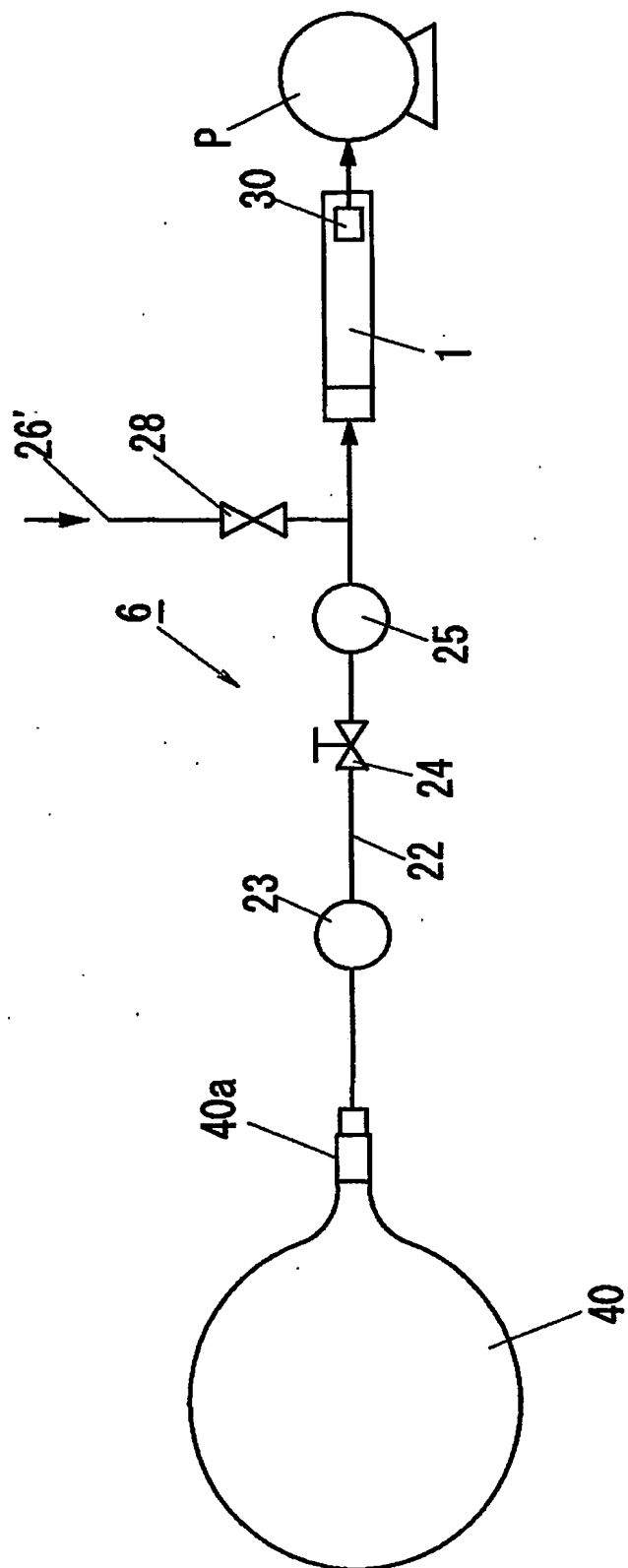


【図9】

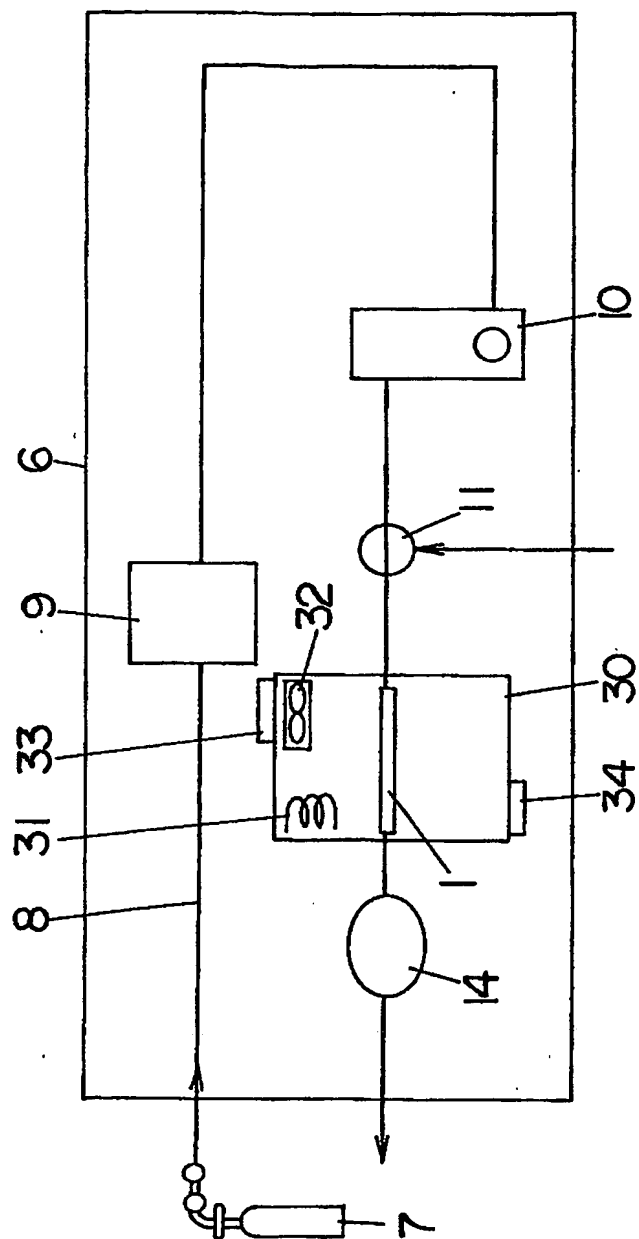




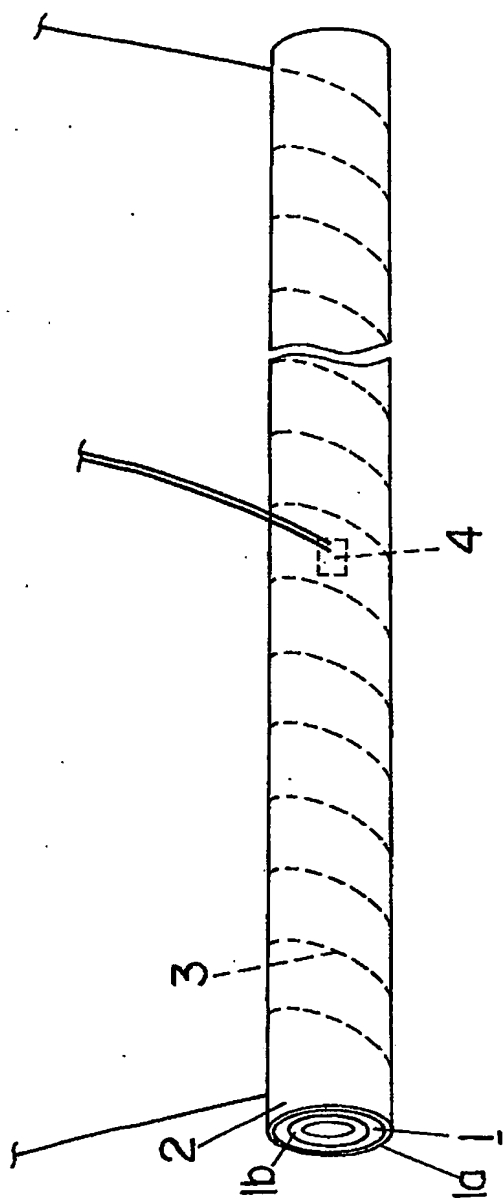
【図10】



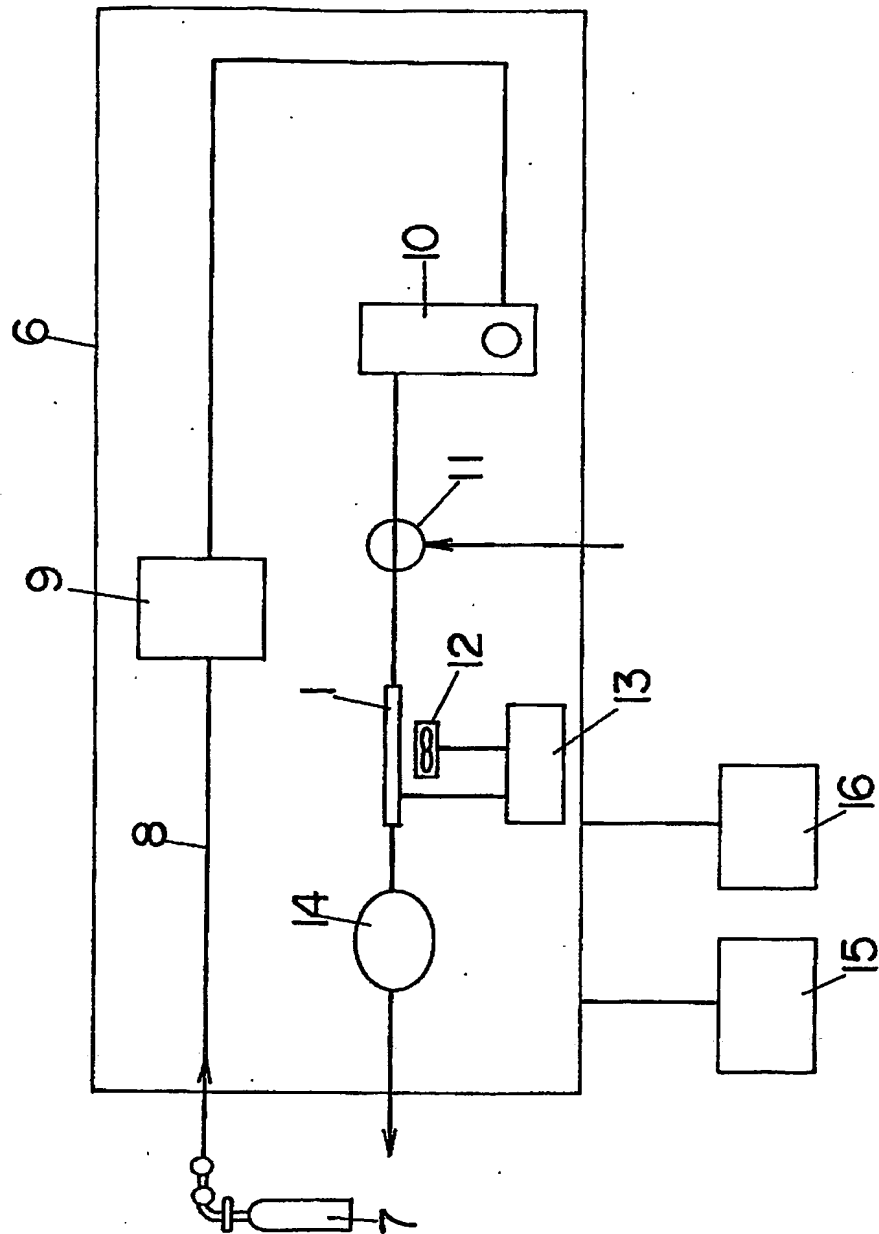
【図 11】



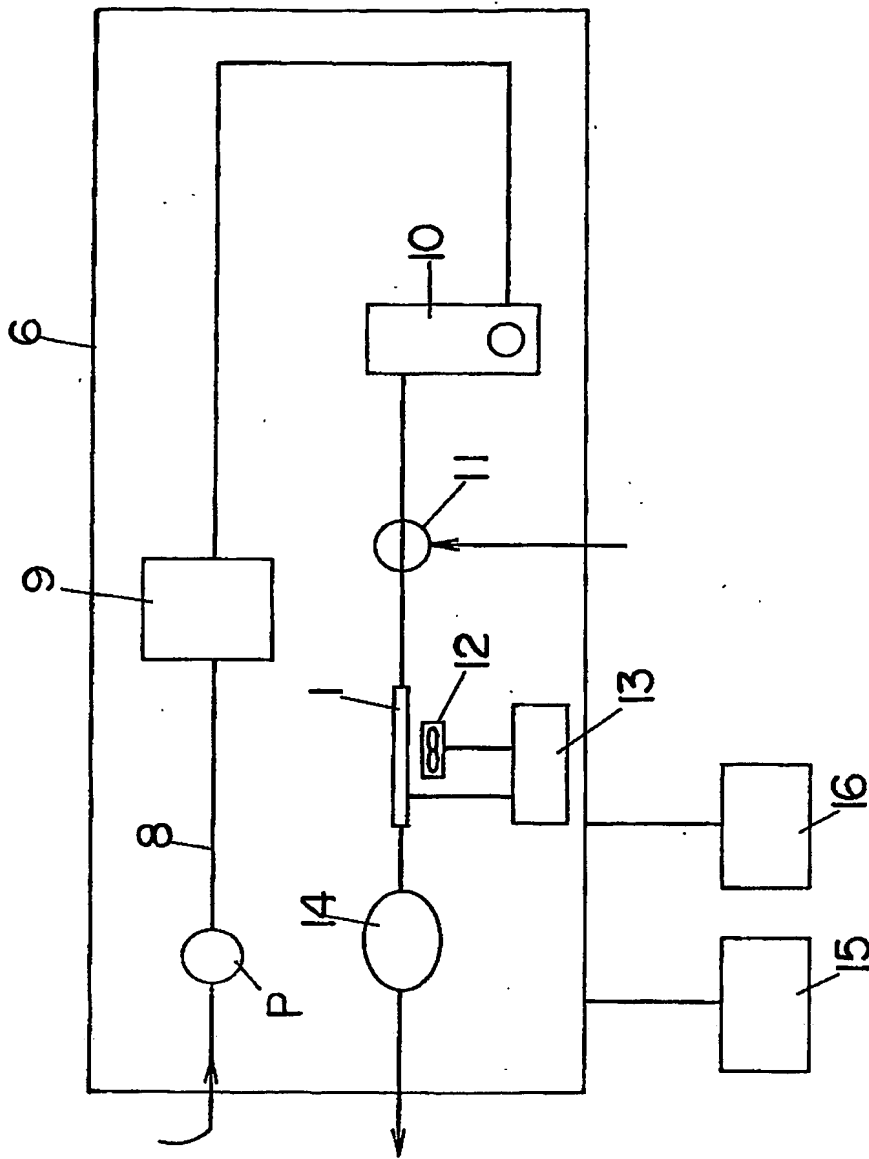
【図12】



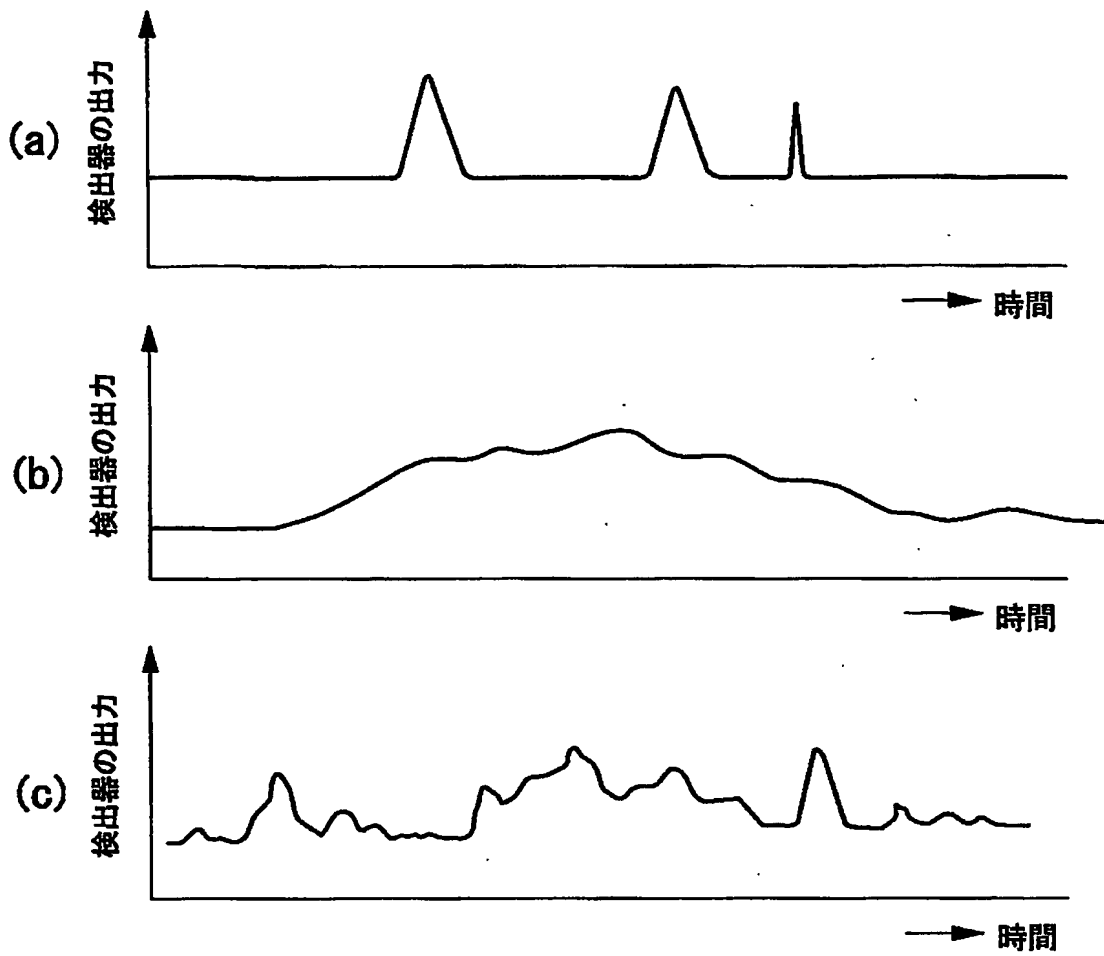
【図13】



【図14】



【図 15】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 検出器の検出出力のベースラインを安定化させ、信頼性の高い測定が行えるガスクロマトグラフ装置及びそれを用いた呼気成分分析装置を提供することにある。

【解決手段】 エアーポンプ P は大気からキャリアガス用の空気を吸い込み、ガス分離カラム 1 へ圧送するものであるが、吸い込む空気をバッファタンク 2 0 を通すことで、吸い込んだ空気中の雑ガスを希釈する。ガス浄化装置 2 3 は更に空気たるキャリアガス中の残留ガスを除去する。これらによって浄化されたキャリアガスを用いることで検知器 3 0 の検出出力のベースラインが安定することになる。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [593210961]

1. 変更年月日	2001年 6月22日
[変更理由]	住所変更
住 所	兵庫県伊丹市北園三丁目36番3号
氏 名	エフアイエス株式会社



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**